

Nº 23, ago/98, p.1-4

## **AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE ÁCIDO HÚMICO EM SOLOS SOB ADIÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

Juliana da Cunha Marques<sup>1</sup>

Sérgio da Costa Saab<sup>2</sup>

Wanderley J. de Mello<sup>3</sup>

Ladislau Martin Neto<sup>4</sup>

Há tempos atrás os resíduos das atividades humanas (dejetos animais e agrícolas) tinham uma composição passível de serem reciclados naturalmente, sem danos ao meio ambiente e à saúde humana. Com o crescimento populacional e a formação de grandes cidades, surge a necessidade da produção alimentícia em grande escala, e o aparecimento das mais diversificadas indústrias. A partir de então, tem-se um aumento exorbitante na produção de resíduos, bem como alterações na composição destes, tornando-os um complexo de produtos orgânicos e inorgânicos, considerados danosos ao meio ambiente. Os efluentes industriais, na maioria dos casos, contém metais pesados (Cd, Cr, Pb, Ni, Cu e outros) e compostos orgânicos (incluindo pesticidas) que podem entrar gradualmente e acumular-se na cadeia trófica animal com graves conseqüências para a saúde humana. No entanto, estes convenientes podem, muitas vezes, serem atenuados pelo emprego de tratamentos específicos.

Também é verdade que a grande maioria dos resíduos urbanos são fonte de nutrientes e matéria orgânica e, se corretamente empregados, podem atuar como fertilizantes ou condicionadores dos solos. Esta prática além do benefício para a fertilidade e estrutura do solo poderia minimizar a ocorrência dos descartes de resíduos prejudiciais ao meio ambiente como incineração, deposição em aterros e descarga em rios e oceanos.

Atualmente diversos países como EUA, Finlândia, Austrália, Nova Zelândia e vários países da Europa tem utilizado o lodo de esgoto tratado como fertilizante.

A viabilidade da reciclagem do lodo de esgoto na agricultura, compreende a caracterização tanto do solo, quanto do lodo, uma vez que seu uso consciente depende do seu potencial contaminador e das características químicas, físicas e biológicas do solo.

---

<sup>1</sup> USP-IQSC e Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP(Bolsista Mestrado da FAPESP);

<sup>2</sup> USP-IQSC, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa/PR

<sup>3</sup> UNESP-Jaboticabal/SP

<sup>4</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, 13560-970 São Carlos/SP,  
e-mail: martin@cnpdia.embrapa.br

PA/23, CNPDIA, ago/98, p.2

Melo et al., 1994 observou um aumento na capacidade de troca catiônica (CTC) em áreas tratadas com o lodo de esgoto ativado em um solo latossolo vermelho escuro distrófico, textura média. Assim no presente trabalho buscou-se avaliar se o aumento da CTC do solos era acompanhado por quais tipos de mudanças na matéria orgânica do solo, como possíveis alterações no grau de humificação, na composição elementar e de grupos funcionais. Também buscou-se identificar a possível complexação de crômio, naturalmente presente no lodo de esgoto e também adicionado em quantidade extra no solo, com a matéria orgânica humificada. Os experimentos em campo são na Fazenda Experimental da Faculdade de Ciências Agrônômicas e Veterinárias da UNESP/Jaboticabal, e o lodo aplicado proveniente da SABESP/Suzano -SP.

Amostras de solos foram coletadas na camada superficial, 0-5 cm e de 5-20 cm onde está concentrada a quase totalidade da matéria orgânica do solo. Os experimentos foram realizados em três áreas de análise: 1) solo sem tratamento de lodo de esgoto, com adubação mineral; 2) solo tratado com lodo de esgoto: e 3) solo tratado com lodo de esgoto e 2700 mg/kg de  $\text{Cr}^{3+}$ .

A extração e fracionamento da matéria orgânica foi feita a partir de solo seco utilizando solução de NaOH 0,5 M, na proporção aproximada de dez volumes de solução para um de solo. A extração foi feita a temperatura ambiente, com agitação ocasional da mistura, até o clareamento da solução extraída (extração máxima da matéria orgânica). O sobrenadante alcalino foi removido por sifonação e, para remoção de argila que é co-extraída com o húmus, centrifugado a 10000 rpm, a 15 °C durante 30 minutos. Ao extrato alcalino foi adicionado solução de HCl 6,0 M para acidificação até pH 2,0 e consequente precipitação do AH. Após precipitação, o material foi deixado em repouso por 24 horas para completa decantação.

O ácido húmico foi purificado usando membranas de diálise de tamanho em torno de 6 a 8 mil Dáltons (D) durante 5 dias, em água milli-Q. A eficiência do método foi comprovada através de análises do conteúdo de cinzas das amostras de ácido húmico que ficaram abaixo de 10 %. Isto significa que principalmente os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  foram eliminados no processo de diálise e que o diâmetro das membranas eram adequados e suficientemente pequenos para evitar perdas das macromoléculas de ácido húmico.

As amostras de ácido húmico foram submetidas às análises de composição elementar (C, N, H e O), análise química de grupos carboxílicos, medidas do nível de radicais livres semiquinona, por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), e concentração de crômio, por espectrometria de absorção atômica.

Na tabela 1 é apresentado os dados da composição elementar e das razões atômicas C/N e O/C e ainda análise química do conteúdo de grupos carboxílicos. Observando-se os valores encontrados na Tabela 1 nota-se que a aplicação do lodo ocasionou aumento nos teores de N, C e H nos AH extraídos destes solos tratados, bem como a diminuição no teor de O. O aumento de N nos níveis de N é possivelmente devido a presença de materiais proteínicos provenientes do lodo de esgoto, os quais podem ser incorporados aos AH no período de estabilização da matéria orgânica, conforme observado também na literatura internacional (Garcia et al., 1992). As razões atômicas C/N e O/C foram menores para AH provenientes do solo tratado com lodo de esgoto e lodo mais crômio. Associa-se uma baixa razão C/N a amostras com maior grau de humificação de substâncias húmicas, além de indicar o grau de incorporação de N na estrutura dessas macromoléculas.

PA/23, CNPDIA, ago/98, p.3

Para determinação da acidez carboxílica foi utilizada a metodologia de Schnitzer & Gupta, 1965, baseada em reação de hidróxido de bário com os grupos carboxílicos das substâncias húmicas. Verificou-se uma redução do conteúdo de grupos carboxílicos nas amostras tratadas com lodo e lodo mais crômio.

Na tabela 2 mostra-se dados do nível de radicais livres semiquinona e o respectivo valor do parâmetro espectroscópico g, relacionado com a origem do radical livre, e medido por EPR, e da concentração de crômio, medido por absorção atômica, nas amostras de ácido húmico. Observa-se claramente um aumento no nível de semiquinona nas amostras de ácido húmico das áreas sob adição de lodo de esgoto, indicando que o material orgânico do lodo foi incorporado ao solo em uma forma avançada de humificação. Esta observação é coerente com os dados da razão C/N, que também indicaram aumento da humificação nos solos tratados com lodo. Também é concordante com a redução do conteúdo de grupos carboxílicos, conforme preve a regra "Senesi-Testini", que propõe que o aumento de semiquinona deve levar a uma redução de grupos carboxílicos (Senesi & Testini, 1982).

Por sua vez a concentração de crômio ligado ao ácido húmico aumentou consideravelmente nas amostras da camada superficial para as áreas com lodo e lodo mais crômio, na camada 5-20 cm somente para as amostras da área com lodo e crômio. Este resultado evidencia a intensa capacidade que o ácido húmico tem para sequestrar o crômio (III). Fica claro ainda que a translocação do crômio (III) não deve ser intensa se tivermos boa quantidade de matéria orgânica humificada, pois o grande aumento de crômio, comparado com a área não tratada, aparece na camada superficial onde o lodo e crômio foram aplicados.

Na continuação do trabalho serão promovidas análises usando infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de ácido húmico, bem como os dados obtidos com as frações húmicas serão tentativamente correlacionados com as alterações de parâmetros macroscópicos dos solos, como CTC, conteúdo total de matéria orgânica e outros.

Tabela 1 - Análises elementares e de COOH das amostras de AH extraídas dos solos com e sem adição de lodo de esgoto.

Prof. (cm)		AH de solo sem lodo - com adubação mineral		AH de solo com lodo de esgoto		AH de solo com lodo de esgoto + Cr <sup>+3</sup>	
		0 -5	5 - 20	0 -5	5 - 20	0 -5	5 - 20
O*		42,0	41,1	38,5	35,9	32,4	32,2
N		4,0	4,1	4,3	4,8	6,3	6,3
C	%	48,1	49,1	51,8	52,9	54,8	54,8
H		5,5	5,7	5,6	6,4	6,5	6,7
S		0,4	-	-	-	-	-
C/N		14,03	14,00	14,05	12,86	10,15	10,15
O/C		0,65	0,62	0,55	0,51	0,44	0,44
COOH (mmolH + /gAH)		2,63	2,61	2,44	2,35	1,82	1,75

PA/23, CNPDIA, ago/98, p.4

Tabela 2 - Níveis de radicais livres, valores de g e concentração de crômio das amostras de AH obtidos dos solos e lodo, medidas por EPR e Absorção Atômica, respectivamente.

	AH de solos sem lodo - com adubação mineral		AH de solo com lodo de esgoto		AH de solo com lodo de esgoto + Cr <sup>+3</sup>	
	0 - 5 cm	5 - 20 cm	0 - 5 cm	5 - 20 cm	0 - 5 cm	5 - 20 cm
<b>Spin/g C (10<sup>18</sup>)</b>	1,49 ± 0,23	1,57 ± 0,08	2,27±0,0 9	2,64 ± 0,12	2,65±0,1 9	2,66 ± 0,12
<b>g</b>	2,004	2,0032	2,0032	2,0033	2,0040	2,0035
<b>Cr (µg/gAH)</b>	21,65	39,03	60,20	39,66	175,66	77,35

#### Referências Bibliográficas

- GARCIA, C.; HERNANDÉZ, T.; COSTA, F. Characterization of humic acids from uncomposted and composted sewage sludge by degradative and non-degradative techniques. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 41, p. 53-57, 1992.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R.A. ; LEITE, S. A .S. Efeitos de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 449-455, 1994.
- SCHNITZER, M.; GUPTA, V.C. Determination of acidity in soil organic matter. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, WI, EUA, v. 29, p. 274-277, 1965.
- SENESE, N. & TESTINI, C. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. **Geoderma**, Amsterdam, v.28, p.129-146, 1982.